

2/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010938634

WPI Acc No: 1996-435584/ 199644

Rubber compsn. useful for the mfr. of rubber prods. e.g. tubes -  
comprises dienic polymer with a reinforcement filling of a pptd.  
silica

doped with aluminium, for rubber tyre for reduced coupling agent

Patent Assignee: CIE GEN ETAB MICHELIN & CIE (MICL ); MICHELIN &  
CIE (MICL

)

Inventor: VANEL R

Number of Countries: 013 Number of Patents: 012

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 735088	A1	19961002	EP 96103827	A	19960312	199644
B						
FR 2732351	A1	19961004	FR 954077	A	19950329	199646
AU 9650347	A	19961010	AU 9650347	A	19960327	199648
JP 8277346	A	19961022	JP 9676686	A	19960329	199701
CA 2170717	A	19960930	CA 2170717	A	19960229	199705
CN 1134952	A	19961106	CN 96103987	A	19960329	199803
EP 735088	B1	19990113	EP 96103827	A	19960312	199907
US 5852099	A	19981222	US 96611244	A	19960305	199907
DE 69601317	E	19990225	DE 601317	A	19960312	199914
			EP 96103827	A	19960312	
ES 2127583	T3	19990416	EP 96103827	A	19960312	199922
AU 714047	B	19991216	AU 9650347	A	19960327	200010
CA 2170717	C	20011225	CA 2170717	A	19960229	200210

Priority Applications (No Type Date): FR 954077 A 19950329

Cited Patents: EP 110762; EP 501227; EP 631982

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 735088 A1 F 12 C08L-009/04

Designated States (Regional): AT BE DE ES FR GB IT LU

FR 2732351 A1 26 C08L-009/06

AU 9650347 A C08L-009/00

JP 8277346 A 10 C08L-009/00

CA 2170717 A F C08L-009/00

CN 1134952 A C08L-009/06

EP 735088 B1 F C08L-009/04

Designated States (Regional): AT BE DE ES FR GB IT LU

US 5852099 A C08K-003/36

DE 69601317 E C08L-009/04 Based on patent EP 735088

ES 2127583 T3 C08L-009/04 Based on patent EP 735088

AU 714047        B            C08L-009/00    Previous Publ. patent AU 9650  
347  
CA 2170717      C   F        C08L-009/00

Abstract (Basic): EP 735088 A

A rubber compsn. vulcanisable by sulphur based on dienic polymer

contains:

(i) a reinforcement filling of a pptd. silica contg. an Al content

of 0.35-3%, relative to silica.

Also claimed is a rubber tube or belt, made from the new material.

USE - The material is used in rubber prods., e.g. semi-finished

materials in rubber tyre manufacture, imparting enhanced mechanical

properties and low hysteresis, and is partic. suitable for the manufacture of tyres for coaches, light all-purpose vehicles, lorries etc.

ADVANTAGE - Al in the silica filler counteracts the tendency for

silica/silica interactions, producing agglomerates, and the amt. of

coupling agent required in the compsn. can be reduced. The characteristics of the material are not affected.

The Al is present on the outer layers of the silica matrix and/or

the surface.

Dwg.0/0

Derwent Class: A12; A60; A88; A95; E36; Q11

International Patent Class (Main): C08K-003/36; C08L-009/00; C08L-009/04;

C08L-009/06

International Patent Class (Additional): B60C-001/00; B60C-011/00;

C08J-003/24; C08K-003/34; C08K-009/02; C08L-007/00; C08L-021/00



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
02.10.1996 Bulletin 1996/40

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08L 9/04**, B60C 1/00,  
C08L 21/00, C08K 3/36

(21) Numéro de dépôt: 96103827.0

(22) Date de dépôt: 12.03.1996

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE DE ES FR GB IT LU

(30) Priorité: 29.03.1995 FR 9504077

(71) Demandeur: **COMPAGNIE GENERALE DES  
ETABLISSEMENTS  
MICHELIN - MICHELIN & CIE  
63040 Clermont-Ferrand Cédex (FR)**

(72) Inventeur: **Vanel, Robert  
63000 Clermont-Ferrand (FR)**

(74) Mandataire: **Hiebel, Robert  
MICHELIN & CIE,  
Service SK-PI  
63040 Clermont-Ferrand Cédex (FR)**

Remarques:

Une requête en rectification de la description a été présentée conformément à la règle 88 CBE. Il est statué sur cette requête au cours de la procédure engagée devant la division d'examen (Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB, A-V, 3.).

(54) **Composition de caoutchouc destinée à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques à base de silices précipitées "dopées" à l'aluminium**

(57) La présente invention a pour objet une composition de caoutchouc destinée à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques à base de silices précipitées « dopées » à l'aluminium, la teneur en aluminium étant comprise entre  $\geq 0,35$  % et  $\leq 3$  % en poids de silice. Ladite composition possède une propriété de mise en oeuvre améliorée ainsi que des propriétés hystérétiques améliorées.

## Description

La présente invention concerne de nouvelles compositions de caoutchouc destinées à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques à base de silices précipitées « dopées » à l'aluminium.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des polymères possédant de bonnes propriétés mécaniques et une hystérèse aussi faible que possible afin de pouvoir les mettre en oeuvre sous forme de compositions caoutchouteuses utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la constitution d'enveloppes de pneumatiques tels que par exemple des sous-couches, des gommes de calandrage ou de flancs ou des bandes de roulement et obtenir des pneumatiques aux propriétés améliorées, notamment possédant une résistance au roulement réduite.

Pour atteindre un tel objectif de nombreuses solutions ont été proposées consistant notamment à modifier entre autres la nature des polymères et copolymères diéniques en fin de polymérisation au moyen d'agents de couplage ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Toutes ces solutions se sont essentiellement concentrées sur l'utilisation des polymères modifiés avec du noir de carbone comme charge renforçante dans le but d'obtenir une bonne interaction entre le polymère modifié et le noir de carbone. On sait, d'une manière générale, que pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge, il convient que cette dernière soit présente dans la matrice élastomère sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où, d'une part, la charge présente une très bonne aptitude à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec l'élastomère et à se désagréger ou se désagglomérer, et se disperser de façon homogène dans l'élastomère. L'usage de charges blanches renforçantes, et de silice notamment, s'est révélé inapproprié en raison du faible niveau de certaines propriétés de telles compositions et par voie de conséquence de certaines propriétés des pneumatiques mettant en oeuvre ces compositions.

De plus, pour des raisons d'affinités réciproques, les particules de silice ont une fâcheuse tendance, dans la matrice élastomère, à s'agglomérer entre elles. Ces interactions silice/silice ont pour conséquence néfaste de limiter les propriétés de renforcement à un niveau sensiblement inférieur à celui qu'il serait théoriquement possible d'atteindre si toutes les interactions silice/élastomère susceptibles d'être créées pendant l'opération de mélange, étaient effectivement obtenues.

De surcroît, l'usage de la silice soulève des difficultés de mise en oeuvre dues aux interactions silice/silice qui tendent à l'état cru à augmenter la consistance des compositions caoutchouteuses, en tout cas à rendre la

mise en oeuvre plus difficile que la mise en oeuvre du noir de carbone.

L'intérêt pour les compositions renforcées à la silice a été relancé récemment avec la publication de la demande de brevet européen EP-A-0 501 227 qui divulgue une composition de caoutchouc vulcanisable au soufre obtenue par travail thermomécanique d'un copolymère de diène conjugué et d'un composé vinylique aromatique préparé par polymérisation en solution avec 30 à 150 parties en poids pour 100 parties en poids d'élastomère d'une silice précipitée particulière. L'utilisation d'une telle silice a certes réduit les difficultés de mise en oeuvre des mélanges la contenant, à titre majoritaire ou non, à titre de charge renforçante mais la mise en oeuvre de telles compositions caoutchouteuses reste néanmoins plus difficile que la mise en oeuvre du noir de carbone.

Il est connu de l'homme de l'art qu'il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage qui réagit avec la silice pour créer de bonnes interactions entre la surface de la silice et l'élastomère et un véritable réseau entre les chaînes élastomères tout en facilitant la dispersion de la silice et les compositions décrites dans la demande de brevet européen EP-A-0 501 227 sont également soumises à cette nécessité. Cet agent de couplage est fort onéreux et doit être utilisé en une quantité relativement importante. On a depuis fort longtemps recherché le moyen de pouvoir diminuer dans les compositions de caoutchouc renforcées à la silice la quantité d'agent de couplage nécessaire sans dégrader les propriétés des compositions.

La présente invention a pour but d'une part d'améliorer la mise en oeuvre des compositions de caoutchoucs diéniques destinées à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques et, d'autre part, de réduire la quantité d'agent de couplage nécessaire sans dégrader les propriétés de telles compositions.

La demanderesse vient de découvrir de manière surprenante que chacun des deux problèmes ci-dessus pouvait être résolu par l'emploi dans des compositions de caoutchoucs diéniques d'une silice « dopée » aluminium, à titre de charge renforçante.

Par silice « dopée » aluminium, on entend une silice possédant de l'aluminium dans la maille de ses couches périphériques et/ou fixées à la surface de la silice.

La présente invention a pour objet une composition de caoutchouc vulcanisable au soufre et destinée à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques, à base d'au moins un polymère diénique, caractérisée en ce qu'elle renferme à titre de charge renforçante une silice précipitée renfermant une teneur en aluminium d'au moins 0,35 % en poids par rapport au poids de silice.

La présente invention a également pour objet des constituants semi-finis utilisables dans la fabrication de pneumatiques, notamment des bandes de roulement, ainsi que des pneumatiques possédant une résistance au roulement améliorée obtenus par la mise en oeuvre d'une composition de caoutchouc selon l'invention ren-

fermant de la silice « dopée » aluminium à titre de charge renforçante.

La présente invention a également pour objet un procédé pour améliorer les propriétés hystérétiques de compositions de caoutchoucs diéniques destinées à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques et de produits semi-finis pour enveloppes de pneumatiques.

La présente invention a enfin pour objet un procédé permettant de réduire la quantité d'agent de couplage nécessaire par rapport au poids de silice mise en oeuvre dans une composition de caoutchouc diénique destinée à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques et de produits semi-finis pour enveloppes de pneumatiques.

A titre de silice « dopée » aluminium susceptible d'être mise en oeuvre dans l'invention conviennent toutes les silices précipitées connues de l'homme de l'art présentant une surface BET  $\leq$  à 450 m<sup>2</sup>/g, une surface spécifique CTAB  $\leq$  à 450 m<sup>2</sup>/g, même si cette amélioration est plus prononcée avec une silice précipitée hautement dispersible.

Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice polymérique très importante observable par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. La dispersibilité de la silice est également appréciée au moyen d'un test d'aptitude à la désagglomération aux ultrasons suivi d'une mesure, par diffraction sur un granulomètre, de la taille des particules de silice pour déterminer le diamètre médian (D50) des particules et le facteur de désagglomération (Fd) après désagglomération comme décrit dans la demande de brevet EP-A-0 520 860 dont le contenu est incorporé ici ou dans l'article paru dans la revue Rubber World, juin 1994, pages 20-24, intitulé « Dispersibility measurements of prec. silicas ».

Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles préférentielles on peut citer celles ayant une surface CTAB égale ou inférieure à 450 m<sup>2</sup>/g et particulièrement celles décrites dans les demandes de brevet européen EP-A-0 157 703 et EP-A-0 520 862, dont le contenu est incorporé ici, ou la silice Perkasil KS 430 de la société Akzo, la silice Zeosil 1165 MP de la Société Rhône-Poulenc, la silice Hi-Sil 2000 de la Société PPG.

Toutefois, à titre plus préférentiel, conviennent les silices ayant :

- une surface spécifique CTAB comprise entre 140 et 200 m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 145 et 180 m<sup>2</sup>/g,
- une surface spécifique BET comprise entre 140 et 200 m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 150 et 190 m<sup>2</sup>/g,
- une prise d'huile DOP inférieure à 300 ml/100 g, de préférence comprise entre 200 et 295 ml/100 g,
- un diamètre médian ( $\phi_{50}$ ), après désagglomération aux ultrasons, égal ou inférieur à 3  $\mu$ m, de préférence inférieur à 2,8  $\mu$ m, par exemple inférieur à 2,5  $\mu$ m

- un facteur de désagglomération aux ultrasons ( $F_D$ ) supérieur à 10 ml, de préférence supérieur à 11 ml, et plus préférentiellement  $\geq$  21 ml
- une teneur en aluminium d'au moins 0,35 % en poids par rapport au poids de la silice, de préférence 0,45 % en poids au moins et pouvant aller jusqu'à 3 % en poids par rapport au poids de la silice, et plus préférentiellement une teneur en aluminium comprise entre 0,50 et 1,50 % en poids ; cette teneur peut être notamment comprise entre 0,75 et 1,40 % en poids,
- un rapport spécifique BET/surface spécifique CTAB  $\geq$  1,0 et  $\leq$  1,2.

Lorsque la teneur en aluminium dépasse 3 % en poids, on observe une dénaturation de la surface de la silice, ce qui réduit l'intérêt d'utiliser une telle silice comme charge renforçante. Lorsque la teneur en aluminium est inférieure à 0,35 % en poids, les propriétés des compositions de caoutchouc diénique sont très proches de celles obtenues avec de la silice précipitée selon l'art antérieur c'est-à-dire non « dopée » aluminium.

Bien entendu par silice, on entend également des coupages de différentes silices. La silice peut être utilisée seule ou en présence d'autres charges blanches. La surface spécifique CTAB est déterminée selon la méthode NFT 45007 de novembre 1987. La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER, EMMET, TELLER décrite dans « The Journal of the American Chemical Society, vol. 80, page 309 (1938) » correspondant à la norme NFT 45007 de novembre 1987. La prise d'huile DOP est déterminée selon la norme NFT 30-022 (mars 1953) en mettant en oeuvre le dioctylphthalate.

Ces silices « dopées » à l'aluminium sont obtenues selon un procédé de préparation comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, dans lequel on réalise la précipitation de la manière suivante :

- (i) On forme un pied de cuve initial comportant un silicate et un électrolyte, la concentration en silicate (exprimée en SiO<sub>2</sub>) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 g/l,
- (ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins environ 7,
- (iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et un silicate,

et dans lequel on sèche une suspension présentant un taux de matière sèche d'au plus 24 % en poids, ledit procédé comprenant une des deux opérations (a) ou (b) suivantes :

(a) On ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel au moins un composé A de l'aluminium, puis un agent basique, ladite séparation comportant une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, ledit délitage étant effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium,

(b) On ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé A de l'aluminium et, lorsque ladite séparation comporte une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, le délitage est de préférence effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium.

Le choix de l'agent acidifiant et du silicate se fait d'une manière bien connue en soi.

On peut rappeler que l'on utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

L'agent acidifiant peut être dilué ou concentré ; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 36 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

En particulier, dans le cas où l'agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration peut être comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

On peut par ailleurs utiliser en tant que silicate toute forme courante de silicates tels que métasilicates, disilicates et avantageusement un silicate de métal alcalin, notamment le silicate de sodium ou de potassium.

Le silicate peut présenter une concentration exprimée en silice comprise entre 40 et 330 g/l, par exemple entre 60 et 300 g/l, en particulier entre 60 et 250 g/l.

De manière générale, on emploie, comme agent acidifiant, l'acide sulfurique, et, comme silicate, le silicate de sodium.

Dans le cas où l'on utilise le silicate de sodium, celui-ci présente, en général, un rapport pondéral  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  compris entre 2 et 4, par exemple entre 3,0 et 3,7.

La précipitation se fait d'une manière spécifique selon les étapes.

On forme tout d'abord un pied de cuve qui comprend du silicate ainsi qu'un électrolyte (étape (i)). La quantité de silicate présente dans le pied de cuve initial ne représente avantageusement qu'une partie de la quantité totale de silicate engagée dans la réaction.

Le terme électrolyte s'entend ici dans son acceptation normale, c'est-à-dire qu'il signifie toute substance ionique ou moléculaire qui, lorsqu'elle est en solution, se décompose ou se dissocie pour former des ions ou des particules chargées. On peut citer comme électrolyte un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalinoterreux, notamment le sel du métal de silicate de départ et de l'agent acidifiant, par exemple le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

La concentration en électrolyte dans le pied de cuve initial est (supérieure à 0 g/l et) inférieure à 17 g/l, de préférence inférieure à 14 g/l.

La concentration en silicate dans le pied de cuve initial est (supérieure à 0 g/l et) inférieure à 100 g de  $\text{SiO}_2$  par litre. De préférence, cette concentration est inférieure à 90 g/l, notamment à 85 g/l. Elle peut, dans certains cas, être inférieure à 80 g/l.

La deuxième étape consiste à ajouter l'agent acidifiant dans le pied de cuve de composition décrite plus haut (étape (ii)).

Cette addition qui entraîne une baisse corrélative du pH du milieu réactionnel se fait jusqu'à ce qu'on atteigne une valeur du pH d'au moins environ 7, généralement comprise entre 7 et 8.

Une fois qu'est atteinte la valeur souhaitée de pH, on procède alors à une addition simultanée (étape (iii)) d'agent acidifiant et de silicate.

Cette addition simultanée est de préférence réalisée de manière telle que la valeur du pH soit constamment égale (à  $\pm 0,1$  près) à celle atteinte à l'issue de l'étape (ii).

Le procédé de préparation de silice « dopée » aluminium comprend une des deux opérations (a) ou (b) mentionnées précédemment, c'est-à-dire :

(a) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel au moins un composé A de l'aluminium, puis un agent basique, la séparation, mise en oeuvre dans le procédé, comportant une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, ledit délitage étant effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium, ou

(b) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé A de l'aluminium et, lorsque la séparation, mise en oeuvre dans le procédé, comporte une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, le délitage est de préférence effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium.

Lorsque le procédé de préparation comprend l'opération (a), on effectue avantageusement, après avoir réalisé la précipitation selon les étapes (i), (ii) et (iii) précédemment décrites, les étapes successives suivantes :

(iv) on ajoute au milieu réactionnel (c'est-à-dire à la suspension ou bouillie réactionnelle obtenue) au moins un composé A de l'aluminium,

(v) on ajoute au milieu réactionnel un agent basique, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 6,5 et 10, en particulier entre 7,2 et 8,6,

(vi) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 5, en particulier entre 3,4 et 4,5.

Il peut être alors avantageux d'effectuer, après l'addition simultanée de l'étape (iii), un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 1 à 60 minutes, en particulier de 3 à 30 minutes.

Dans cette première variante, il est souhaitable, entre l'étape (iii) et l'étape (iv), et notamment avant ledit mûrissement éventuel, d'ajouter au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette addition se fait généralement jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, en particulier entre 4 et 6.

L'agent acidifiant utilisé lors de cette addition est généralement identique à celui employé lors des étapes (ii), (iii) et (vi) de la première variante du procédé de préparation selon l'invention.

Un mûrissement du milieu réactionnel est habituellement effectué entre l'étape (v) et l'étape (vi), par exemple pendant 2 à 60 minutes, en particulier pendant 5 à 45 minutes.

De même, un mûrissement du milieu réactionnel est le plus souvent effectué après l'étape (vi), par exemple pendant 2 à 60 minutes, en particulier pendant 5 à 30 minutes.

L'agent basique utilisé lors de l'étape (iv) peut être une solution d'ammoniaque ou, de préférence, une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude).

Lorsque le procédé de préparation comprend l'opération (b), on effectue, après les étapes (i), (ii) et (iii) précédemment décrites, une étape (iv) qui consiste à ajouter au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé A de l'aluminium.

Il peut être alors avantageux d'effectuer, après l'addition simultanée de l'étape (iv), un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 2 à 60 minutes, en particulier de 5 à 30 minutes.

Dans cette seconde variante, il est souhaitable, après l'étape (iv), et notamment après ce mûrissement éventuel, d'ajouter au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette addition se fait généralement jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, en particulier entre 4 et 6.

L'agent acidifiant utilisé lors de cette addition est généralement identique à celui employé lors des étapes (ii) et (iii) de la seconde variante du procédé de préparation.

Un mûrissement du milieu réactionnel est habituellement effectué après cette addition d'agent acidifiant, par exemple pendant 1 à 60 minutes, en particulier pendant 3 à 30 minutes.

Le composé A de l'aluminium employé dans le procédé de préparation est en général un sel organique ou inorganique de l'aluminium.

A titre d'exemples de sel organique, on peut citer notamment les sels d'acides carboxyliques ou polycarboxyliques, comme les sels d'acide acétique, citrique, tartrique ou oxalique.

A titre d'exemples de sel inorganique, on peut citer notamment les halogénures et les oxyhalogénures (comme les chlorures, les oxychlorures), les nitrates, les phosphates, les sulfates et les oxysulfates.

Dans la pratique, le composé A de l'aluminium peut être utilisé sous la forme d'une solution, en général aqueuse.

De préférence, on emploie à titre de composé A de l'aluminium un sulfate d'aluminium.

La température du milieu réactionnel est généralement comprise entre 70 et 98 °C.

Selon une variante du procédé, la réaction est effectuée à une température constante comprise entre 75 et 96 °C.

Selon une autre variante (préférée) du procédé, la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction : ainsi, on maintient la température au début de la réaction de préférence entre 70 et 96 °C, puis on augmente la température en quelques minutes, de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 80 et 98 °C, valeur à laquelle elle est maintenue jusqu'à la fin de la réaction ; les opérations (a) et (b) sont ainsi habituellement effectuées à cette valeur constante de température.

On obtient, à l'issue des étapes qui viennent d'être décrites, une bouillie de silice qui est ensuite séparée (séparation liquide-solide).

Dans la première variante du procédé de préparation (c'est-à-dire lorsque celui-ci comprend l'opération (a)), cette séparation comporte une filtration (suivie d'un lavage si nécessaire) et un délitage, ledit délitage étant effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium et, de préférence, en présence d'un agent acidifiant tel que décrit précédemment (dans ce dernier cas, le composé B de l'aluminium et l'agent acidifiant sont avantageusement ajoutés de manière simultanée).

L'opération de délitage, qui peut être réalisée par exemple par passage du gâteau de filtration dans un broyeur de type colloïdale ou à bille, permet notamment d'abaisser la viscosité de la suspension à sécher ultérieurement.

Dans la seconde variante du procédé de préparation de silice dopée (c'est-à-dire lorsque celui-ci comprend l'opération (b)), la séparation comporte aussi, en général, une filtration (suivie d'un lavage si nécessaire) et un délitage, ledit délitage étant de préférence effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium et, en général, en présence d'un agent acidifiant tel que décrit précédemment (dans ce dernier cas, le composé B de l'aluminium et l'agent acidifiant sont avantageusement ajoutés de manière simultanée).

Le composé B de l'aluminium est habituellement différent du composé A de l'aluminium mentionné précédemment et consiste, en général, en un aluminat de métal alcalin, notamment de potassium ou, de manière très préférée, de sodium.

De préférence, les quantités de composés A et B de l'aluminium utilisées dans le procédé de préparation de silice « dopée » sont telles que la silice précipitée

préparée contient au moins 0,35 %, en particulier au moins 0,45 %, par exemple entre 0,50 et 1,50 %, voire entre 0,75 et 1,40 %, en poids d'aluminium par rapport au poids de silice.

La séparation mise en oeuvre dans le procédé de préparation de silice « dopée » aluminium comprend habituellement une filtration effectuée au moyen de toute méthode convenable, par exemple au moyen d'un filtre à bande, d'un filtre rotatif sous vide ou, de préférence, d'un filtre presse.

La suspension de silice précipitée ainsi récupérée (gâteau de filtration) est ensuite séchée.

Cette suspension doit présenter immédiatement avant son séchage un taux de matière sèche d'au plus 24 % en poids, de préférence d'au plus 22 % en poids.

Ce séchage peut se faire selon tout moyen connu en soi et de préférence le séchage se fait par atomisation.

Par polymères diéniques susceptibles d'être mis en oeuvre dans les compositions conformes à l'invention, on entend tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone. A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>)-1,3-butadiène tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, le phényl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène, etc...

A titre de composés vinyle aromatique conviennent notamment le styrène, l'ortho-, meta, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le paratertiobutylstyrène, les méthoxy-styrènes, les chloro-styrènes, le vinyle mésitylène, le divinyle benzène, le vinyle naphtalène, etc...

Les copolymères peuvent contenir entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et de 1 % à 80 % en poids d'unités vinyle aromatiques. Les polymères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les polymères peuvent être à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, etc... et être préparés en dispersion ou en solution.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités-1,2 comprise entre 4 % et 80 % et ceux ayant plus de 90 % de liaisons Cis-1,4, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 % et 50 % en poids et plus particulièrement entre 20 % et 40 % en poids, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 65 %, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 30 % et 80 %, ceux ayant une

teneur globale en composé aromatique comprise entre 5 % et 50 % et une température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) comprise entre 0 °C et - 80 °C et particulièrement ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 25 % et 30 % en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 55 % et 65 %, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20 % et 25 % et une température de transition vitreuse comprise entre - 20 °C et - 30 °C.

Dans le cas de copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 et 50 % et plus particulièrement comprise entre 10 % et 40 %, une teneur en isoprène comprise entre 15 % et 60 % en poids et plus particulièrement comprise entre 20 % et 50 % en poids, une teneur en butadiène comprise entre 5 et 50 % et plus particulièrement comprise entre 20 % et 40 % en poids, une teneur en unités-1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 85 %, une teneur en unités trans-1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6 % et 80 %, une teneur en unités-1,2 plus 3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5 % et 70 % et une teneur en unités trans-1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10 % et 50 %.

Bien entendu, le polymère diénique peut être couplé et/ou étoilé ou encore fonctionnalisé avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Le polymère diénique peut également être du caoutchouc naturel ou un coupage à base de caoutchouc naturel.

Les compositions conformes à l'invention contiennent outre un ou plusieurs polymères diénique et la silice, tout ou partie des autres constituants et additifs habituellement utilisés dans les mélanges de caoutchouc comme des plastifiants, pigments, anti-oxydants, du soufre, des accélérateurs de vulcanisation, des huiles d'extension, un ou des agents de couplage ou de liaison de silice, et/ou un ou des agents de recouvrement de la silice tels que des alcoxy-silanes, polyols, amines, etc...

De manière imprévisible pour l'homme de l'art, il a été découvert que l'utilisation de silice « dopée » aluminium à titre de charge renforçante confère aux compositions de caoutchouc à base d'un polymère diénique synthétique et/ou naturel des propriétés de mise en oeuvre améliorées, notamment une extrudabilité ou une aptitude au travail sur boudineuse améliorée, ce qui rend ces compositions particulièrement utiles pour la fabrication de produits semi-finis utilisables comme constituants de pneumatiques, notamment des bandes de roulement, des sous-couches, des gommages de flancs, des gommages de calandrage.

Ainsi, l'invention a également pour objet un procédé pour améliorer les propriétés hystérétiques de compositions de caoutchoucs diéniques vulcanisables au soufre et destinées à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques comprenant de la silice à titre de charge renforçante caractérisé, en ce qu'il consiste à renforcer lesdites compositions avec une silice précipitée possédant



dant une teneur en aluminium  $\geq$  à 0,35 % et  $\leq$  à 3 % en poids par rapport au poids de la silice et à la mettre en oeuvre comme connu en soi.

De manière tout aussi imprévisible pour l'homme de l'art, il a été découvert que l'utilisation de silice « dopée » aluminium à titre de charge renforçante permet de réduire significativement le taux d'agent de couplage à utiliser dans des compositions de caoutchoucs à base de polymères diéniques synthétiques et/ou naturel comprenant une silice précipitée à titre de charge renforçante, par rapport au taux d'agent de couplage nécessaire avec les mêmes silices précipitées mais non dopées aluminium, sans pénaliser les propriétés à l'état vulcanisé des compositions. Compte tenu du coût élevé des agents de couplage, la composition selon l'invention permet une substantielle économie d'argent.

L'invention a également pour objet un procédé pour réduire la teneur en agent de couplage de compositions de caoutchoucs diéniques vulcanisables au soufre et destinées à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques comprenant de la silice à titre de charge renforçante caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser une silice précipitée possédant une teneur en aluminium  $\geq$  à 0,35 % et  $\leq$  à 3 % en poids par rapport au poids de la silice et à la mettre en oeuvre comme connu en soi.

Dans le cadre du procédé, on utilise les quantités respectives de silice « dopée » aluminium et d'agent de couplage telles que le rapport en poids de silice « dopée » sur agent de couplage soit  $\geq$  à 4,5 et  $<$  à 8 et de préférence  $\geq$  à 5,5 et  $\leq$  à 6,7.

L'effet bénéfique maximal est obtenu lorsque la silice dopée aluminium constitue la totalité de la charge renforçante. Un effet bénéfique est également obtenu lorsque la silice « dopée » aluminium est utilisée à titre majoritaire ou encore lorsque la silice « dopée » aluminium est utilisée en couplage avec des silices précipitées de l'art antérieur, ou avec d'autres charges blanches ou encore avec du noir de carbone : comme noirs de carbone, conviennent tous les noirs de carbone, notamment tous les noirs commercialement disponibles ou conventionnellement utilisés dans les pneus et particulièrement dans les bandes de roulement des pneus. La quantité de noir de carbone présente peut varier dans de larges limites étant toutefois entendu que l'amélioration des propriétés sera d'autant plus importante que le taux de silice présent est élevé. La quantité de noir de carbone présente est préférentiellement égale ou inférieure à 33 % de la quantité de silice présente dans la composition.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention est particulièrement adaptée pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques destinés en particulier à équiper des véhicules de tourisme, des véhicules légers tous terrains 4x4, des camionnettes, des motos.

L'invention est illustrée à titre non limitatif par les exemples qui ne sauraient constituer une limitation de la portée de l'invention.

Dans les exemples, les propriétés des compositions sont évaluées comme suit :

- Viscosité Mooney ML (1+4) à 100 °C mesurée selon la norme ASTM D-1646
- Modules d'allongement à 300 % (MA 300), 100 % (MA100) : mesures effectuées selon la norme ISO 37
- Indices de cassage Scott : mesurés à 23 °C  
Force rupture (FR) en MPa  
Allongement à la rupture (AR) en %
- Pertes hystérétiques (PH) : mesurées par rebond à 23 °C et à 60°C selon la norme ISO R17667 et exprimées en %

#### Exemple 1

Cet exemple a pour but de comparer deux compositions de caoutchouc diénique identiques à l'exception de la silice utilisée qui, dans le cas de l'essai 1, est une silice « dopée » aluminium et dans le cas de l'essai 2, qui est l'essai témoin, est une silice selon l'art antérieur, c'est-à-dire une silice hautement dispersible contenant une teneur en aluminium réduite obtenue selon le procédé décrit dans la demande de brevet européen EP-A-0.520.862 et une quantité d'agent de couplage qui, dans l'essai 1, est réduite par rapport à celle utilisée dans l'essai 2.

Les caractéristiques des constituants sont les suivantes :

- SBR solution : copolymère de butadiène-styrène préparé en solution selon le procédé décrit dans la demande de brevet français n° 2 295 972, ayant une teneur en styrène de 26 %, une teneur en liaisons vinyliques de 60 %, une teneur en liaisons trans-1,4 de 22 % et en liaisons Cis-1,4 de 18 %, une Tg de - 25 °C et soumis à un étouillage avec du diéthylène glycol selon le procédé décrit dans le brevet français 2 053 786.
- Le polybutadiène (PB) est un polybutadiène ayant 93 % de liaisons Cis-1,4 obtenu par le procédé décrit dans le brevet français n° 1 436 607.
- Antioxydant : N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.
- Paraffine : mélange de cires macro et microcristallines.
- Sulfénamide : N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide.
- Agent de couplage : mélange dans le rapport 1 : 1 de noir de carbone N 330 et d'organosilane polysulf-

furé commercialisé par Degussa sous la référence X 50S.

- Silice de l'essai 2 selon l'art antérieur : BET 152 m<sup>2</sup>/g ; CTAB : 150 m<sup>2</sup>/g ; D50 en microns 5 ; Fd 8 ml ; % d'aluminium total par rapport au poids de la silice 0,25, commercialisée par la Société Rhône Poulenc sous la dénomination commerciale Z1165.
- Silice « dopée » aluminium : BET 178 m<sup>2</sup>/g ; CTAB 149 m<sup>2</sup>/g ; D50 en microns 2,7 ; Fd 17 ml ; % d'aluminium total par rapport au poids de la silice 0,97.
- Huile aromatique d'extension.

La silice « dopée » aluminium est obtenue selon le procédé décrit ci-dessous :

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

- 350 litres d'eau
- 7,5 kg de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 580 litres de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O égal à 3,45 et une densité à 20 °C égale à 1,133.

La concentration en silicate exprimée en SiO<sub>2</sub> dans le pied de cuve initial est alors de 84 g/l. Le mélange est alors porté à une température de 82 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit alors 390 litres d'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1,050 jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 7,5. La température de la réaction est de 82 °C pendant les 25 premières minutes ; elle est ensuite portée de 82 à 94 °C en 15 minutes environ, puis maintenue à 94 °C jusqu'à la fin de la réaction.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 55 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 89 litres d'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, cette introduction simultanée d'acide et de silicate étant réalisée de manière telle que le pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à 7,5 ± 0,1.

On arrête ensuite l'introduction d'acide et on introduit conjointement dans le milieu réactionnel, pendant 24 minutes, 86 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 33 litres d'une solution de sulfate d'aluminium de densité à 20 °C égale à 1,2.

On arrête ensuite cette addition conjointe et on procède à un mûrissement du milieu réactionnel pendant 10 minutes à 94 °C.

Puis on introduit dans le milieu réactionnel, pendant 7 minutes, de l'acide sulfurique du type décrit ci-avant, de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,0. Après cette introduction d'acide, on maintient la bouillie réactionnelle obtenue pendant 5 minutes sous agitation.

La durée totale de la réaction est 109 minutes.

On obtient ainsi une bouillie de silice précipitée qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse.

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par simple action mécanique. Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,5 et de perte au feu égale à 78,3 % (donc un taux de matière sèche de 21,7 % en poids), est atomisée au moyen d'un atomiseur à buses.

La silice obtenue se présente sous forme de billes sensiblement sphériques.

Les compositions des essais 1 et 2 sont obtenues par mise en oeuvre par un travail thermo-mécanique en 2 étapes dans un mélangeur interne qui durent 5 et 4 minutes avec une vitesse moyenne des palettes de 45 tr/mn, jusqu'à atteindre une température maximale de tombée de 160 °C suivies d'une étape de finition effectuée à 65 °C, des constituants sous la formulation suivante dans laquelle toutes les parties sont exprimées en poids :

Composition	Essai 1	Essai 2
SBR/PB	75/25	75/25
Silice		80
Silice dopée	80	
Huile aromatique	37,5	37,5
Agent de couplage	9,6	12,8
Acide stéarique	1,0	1,0
Cire anti-ozone	1,5	1,5
Oxyde de zinc	2,5	2,5
Antioxydant	2,0	2,0
Soufre	1,4	1,4
Sulfénamide	1,7	1,7
Diphénylguanidine	2,7	2,0

La vulcanisation est effectuée à 150 °C pendant 40 minutes.

On compare entre elles les propriétés de ces 2 compositions tant à l'état non vulcanisé qu'à l'état vulcanisé.

Les résultats sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

Comp sity n	Essai 1	Essai 2
<b>Propriétés classiques de caoutchouerie</b>		
Mooney	105	110
<b>Propriétés à l'état vulcanisé</b>		
Dureté Shore A	69,9	69,5
MA100	2,04	1,94
MA300	2,63	2,48
MA300/MA100	1,29	1,28
<b>Indices de cassage Scott à :</b>		
23°C FR	19,7	20,3
23°C AR %	500	526
PH à 60°C*	25,0	25,8

(\*) la déformation pour cette perte hystérétique est de 34 %.

On constate que la composition 1 conforme à l'invention mettant en oeuvre la silice « dopée » aluminium avec un taux réduit d'agent de couplage, en raison d'une meilleure dispersibilité de la silice dans l'élastomère conserve un niveau inférieur de viscosité Mooney, ce qui se traduit par une plus grande facilité de mise en oeuvre de la composition tant au niveau du travail thermo-mécanique de mastication qu'au niveau des opérations d'extrusion ou de calandrage, notamment lors de la fabrication de produits semi-finis. Cette composition possède également un indice d'interaction charge-élastomère amélioré comme en témoigne le rapport Module 300/Module 100, tout en conservant substantiellement le même niveau des propriétés mécaniques. Cette composition possède en outre, une amélioration de la perte hystérétique et par voie de conséquence est appropriée pour entrer dans la constitution notamment d'une bande de roulement de pneumatique susceptible de conduire à un pneumatique ayant une résistance au roulement réduite.

#### Exemple 2

Dans cet exemple, on réalise 3 essais pour comparer 3 compositions. La composition mise en oeuvre dans l'essai 3, qui est conforme à l'invention, contient une silice « dopée » aluminium et une teneur réduite en agent de couplage. La composition mise en oeuvre dans l'essai 4 contient une silice selon l'art antérieur et une teneur en agent de couplage conventionnelle conforme à l'état de la technique antérieur, c'est-à-dire correspondant à un rapport en poids silice sur agent de

couplage de 8/1. La composition mise en oeuvre dans l'essai 5 ne se différencie principalement de la composition de l'essai 4 que par une teneur réduite en agent de couplage et identique à celle utilisée dans l'essai 3, correspondant à un rapport en poids silice « dopée » sur agent de couplage de 6/1.

La formulation utilisée par ces 3 essais est la suivante :

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	Essais 3 et 5	Essai 4
SBR solution : 100		
Silice : 70		
Huile aromatique : 37,5		
Agent de couplage	8,4	11,2
Acide stéarique : 1,5		
Cire anti-ozone : 1,5		
Oxyde de zinc : 2,5		
Antioxydant : 1,9		
Soufre :	1,44	1,10
Sulfénamide	2,60	2,0
Diphénylguanidine : 1,50		

Tous les constituants sont identiques à ceux utilisés dans l'exemple 1 à l'exception de la silice et la mise en oeuvre des constituants est effectuée de la même manière que celle décrite à l'exemple 1.

Dans l'essai 3 conforme à l'invention, on utilise une silice « dopée » aluminium ayant une surface spécifique CTAB de 151 m<sup>2</sup>/g, une surface spécifique BET de 169 m<sup>2</sup>/g, D50 de 2,7 microns, un Fd de 17 ml et un taux d'aluminium total de surface de 0,77 % et qui a été préparée selon le procédé décrit dans la description. Dans les essais 4 et 5, la silice est la même silice précipitée conforme à l'état de la technique antérieur que celle utilisée dans l'essai 2 de l'exemple 1.

La vulcanisation est effectuée à 150 °C pendant 40 minutes. On compare entre elles les propriétés de ces 2 compositions tant à l'état non vulcanisé qu'à l'état vulcanisé. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

Composition	Essai 3	Essai 4	Essai 5
<b>Propriétés classiques de caoutchouerie</b>			
Mooney	75	73	81
<b>Propriétés à l'état vulcanisé</b>			
Dureté Shore A	65,7	65,6	65,2
MA100	1,81	1,61	1,67
MA300	2,16	1,88	1,91
MA300/100	1,20	1,17	1,15
<b>Indices de cassage Scott à :</b>			
FR à 23 °C	21,8	21,7	22,1
AR à 23 °C	566	604	612
PH à 23 °C	41,1	43,9	43,3
PH à 60 °C	26,8	30,6	29,8

Les résultats montrent que la composition conforme à l'invention tout en ayant un taux réduit d'agent de couplage possède un niveau de viscosité proche de celle du témoin de l'essai 4 tandis que dans le cas de la composition témoin 5, la viscosité s'est accrue notablement, ce qui se traduit par un durcissement du mélange à cru et une mise en oeuvre plus difficile.

On constate également que les interactions élastomère-silice et les propriétés hystérétiques de la composition 3 conforme à l'invention sont nettement améliorées par rapport à celles exhibées par les compositions témoins 4 et 5 et ce bien que le taux d'agent de couplage soit réduit. Par ailleurs, toutes les autres propriétés sont substantiellement restées conservées.

### Exemple 3

Dans cet exemple, on compare les propriétés d'une composition conforme à l'invention mettant en oeuvre une silice « dopée » aluminium et ayant un taux en agent de couplage par rapport à la quantité de silice conventionnel et en conformité avec l'état de la technique (Essai 6) à celles d'une composition témoin mettant en oeuvre la même silice que celle utilisée dans l'essai 2 de l'exemple 1 (Essai 7).

La silice « dopée » aluminium utilisée dans l'essai 6 possède une surface spécifique CTAB 149 m<sup>2</sup>/g, une surface spécifique BET 149 m<sup>2</sup>/g, un D50 de 2,1 microns, un Fd de 36 ml et un taux d'aluminium total de surface de 0,85 % en poids par rapport au poids de la silice.

La formulation pour les 2 compositions est identique à celle de l'essai 4 de l'exemple 2 et effectuée de la même manière que celle décrite à l'exemple 1.

La vulcanisation est effectuée à 150 °C pendant 40 minutes.

Les résultats sont consignés dans le tableau III..

TABLEAU III

Composition	Essai 6	Essai 7
<b>Propriétés classiques de caoutchouerie</b>		
Mooney	70	85
<b>Propriétés à l'état vulcanisé</b>		
Dureté Shore A	66,2	68,0
MA100	1,58	1,66
MA300	3,61	3,50
MA300/100	1,14	1,05
<b>Indices de cassage Scott à :</b>		
FR à 23 °C	21,2	23
AR à 23 °C	696	757
PH à 23 °C	40,8	43,1
PH à 60 °C	27,5	29,7

Les résultats permettent de constater que la composition conforme à l'invention, lorsqu'elle possède un taux d'agent de couplage conforme à l'état de la technique possède des propriétés de mise en oeuvre et des propriétés hystérétiques nettement améliorées, de même qu'une meilleure interaction élastomère-silice. La composition conforme à l'invention est ainsi susceptible de permettre une fabrication facilitée et, par voie de conséquence, plus économique de produits semi-finis destinés à des pneumatiques, et de pneumatiques en ce sens que la mise en oeuvre de la composition se rapproche de celle mettant en oeuvre du noir de carbone. La composition conforme à l'invention de par ses excellentes propriétés hystérétiques est également appropriée à constituer des pneumatiques ayant une résistance au roulement réduite.

### Revendications

1. Composition de caoutchouc vulcanisable au soufre destinée à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques, à base d'au moins un polymère diénique, caractérisée en ce qu'elle renferme à titre de charge renforçante une silice précipitée renfermant une teneur en aluminium  $\geq$  à 0,35 % et  $\leq$  3 % en poids par rapport au poids de la silice.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur en aluminium de la silice est d'au moins 0,45 % en poids par rapport au poids de la silice.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la teneur en aluminium de la silice est  $\geq 0,50$  et  $\leq 1,50$  % en poids et préférentiellement est :  $\geq 0,75$  et  $\leq 1,40$  % en poids par rapport au poids de la silice. 5
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la silice possède une surface spécifique CTAB  $\leq 450$  m<sup>2</sup>/g, une surface spécifique BET  $\geq 100$  m<sup>2</sup>/g et  $\leq 300$  m<sup>2</sup>/g. 10
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que la silice possède un rapport surface spécifique BET/surface spécifique CTAB  $\geq 1$  et  $\leq 1,2$ . 15
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la valeur du rapport en poids de silice « dopée » aluminium sur agent de couplage est inférieure à la valeur du rapport en poids d'une silice ayant une teneur en aluminium comprise entre 0 % et 0,30 % en poids par rapport au poids total de silice. 20
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le rapport en poids de silice « dopée » aluminium sur agent de couplage est  $\geq 4,5$  et  $< 8$ . 25
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le rapport en poids silice « dopée » aluminium sur agent de couplage est  $\geq 5,5$  et  $\leq 6,7$ . 30
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le polymère diénique est un copolymère de butadiène-styrène ou un copolymère de butadiène-styrène-isoprène. 35
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le copolymère de butadiène-styrène est un copolymère préparé en solution ayant une teneur en styrène comprise entre 25 et 30 % en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 55 % et 65 %, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20 % et 25 % et une température de transition vitreuse comprise entre - 20 °C et - 80 °C. 40
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle contient en outre du polybutadiène et/ou du caoutchouc naturel et/ou du polyisoprène. 45
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polybutadiène possède plus de 90 % de liaisons Cis-1,4. 50
13. Procédé pour améliorer les propriétés hystérétiques de compositions de caoutchoucs diéniques vulcanisables au soufre et destinées à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques comprenant de la silice à titre de charge renforçante, caractérisé en ce qu'il consiste à renforcer lesdites compositions avec une silice précipitée, possédant une teneur en aluminium  $\geq 0,35$  % et  $\leq 3$  % en poids par rapport au poids de la silice, et à la mettre en oeuvre comme connu en soi. 55
14. Procédé pour réduire la teneur en agent de couplage de compositions de caoutchoucs diéniques vulcanisables au soufre et destinées à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques comprenant de la silice à titre de charge renforçante, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser une silice précipitée possédant une teneur en aluminium  $\geq 0,35$  % et  $\leq 3$  % en poids par rapport au poids de la silice et à la mettre en oeuvre comme connu en soi.
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le rapport en poids silice « dopée » aluminium/agent de couplage est  $\geq 4,5$  et  $< 8$ .
16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le rapport en poids silice « dopée » aluminium sur agent de couplage est  $\geq 4,5$  et  $\leq 6,7$ .
17. Enveloppe de pneumatique comprenant une composition de caoutchouc diénique, vulcanisable au soufre, comportant de la silice à titre de charge renforçante, caractérisée en ce que la silice est une silice précipitée possédant une teneur en aluminium  $\geq 0,35$  % et  $\leq 3$  % en poids par rapport au poids de la silice.
18. Enveloppe de pneumatique selon la revendication 17, caractérisée en ce que la bande de roulement comprend une silice précipitée possédant une teneur en aluminium  $\geq 0,35$  % et  $\leq 3$  % en poids par rapport au poids de la silice.
19. Bande de roulement de pneumatique à base d'une composition de caoutchouc diénique, vulcanisable au soufre, comportant de la silice à titre de charge renforçante, caractérisée en ce que la silice est une silice précipitée possédant une teneur en aluminium  $\geq 0,35$  % et  $\leq 3$  % en poids par rapport au poids de la silice.



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 96 10 3827

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 631 982 (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) * revendications *	1-19	C08L9/04 B60C1/00 C08L21/00 C08K3/36
X	EP-A-0 110 762 (RHONE-POULENC) * revendications *	1	
D,A	EP-A-0 501 227 (MICHELIN & CIE) * revendications *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08K C08L B60C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19 Juin 1996	Examinateur Van Humbeeck, F
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1500 Q1.42 (P04.C02)